

- комолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 12. – С. 1986–1991.
11. Прибытков Е.Г., Березина Е.М., Еремина Н.С., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимошкин А.Г. Математическое моделирование микроструктуры сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворах // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1997. – Т. 39. – № 8. – С. 1365–1370.
12. Filimoshkin A.G., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Ogorodnikov V.D. Short-chain grafting of tetrahydrofuran and 1,4-dioxane cycles on vinylchloride-maleic anhydride copolymer // Express Polym. Lett. – 2009. – V. 3. – № 1. – P. 13–18.
13. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
14. Poleshchuk O.Kh., Ostrovskaya K.A., Kuchevskaya A.S., Berezina E.M., Filimoshkin A.G. Dynamic microstructural heterogeneity of VC-MA macromolecules and chemical and quantum-chemical vindication // In: Electronic structure: principles and applications. – Spain: Palma de Mallorca, 2008. – P. 34–34.

Поступила 17.03.2011 г.

УДК [547.23+547.29:542.943]:530.145

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)АЛКАНОВ

А.С. Потапов, Г.А. Домина, А.И. Хлебников, В.Д. Огородников*, Т.В. Петренко*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aikhl@nm.ru

Исследовано карбоксилирование ряда бис(пиразол-1-ил)алканов оксалилхлоридом с образованием дикарбоновых кислот в положении 4 пиразольных циклов. Обнаружено, что в случае бис(пиразол-1-ил)метана карбоксилирование заканчивается на стадии образования производного монокарбоновой кислоты. С помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности показано, что дезактивация второго пиразольного цикла происходит под влиянием индуктивного эффекта пиразольного кольца с уже вошедшей функциональной группой.

Ключевые слова:

Бис(пиразол-1-ил)алканы, карбоксилирование, оксалилхлорид, дикарбоновые кислоты, квантово-химические расчеты.

Key words:

Bis(pyrazol-1-yl)alkanes, carboxylation, oxalyl chloride, dicarbonic acids, quantum-chemical calculations.

Соединения, содержащие два пиразольных цикла, связанные алифатическим линкером – бис(пиразол-1-ил)алканы и их производные, представляют интерес в качестве ингибиторов коррозии стали [1] и лигандов для синтеза координационных соединений различной структуры [2]. Комплексные соединения бис(пиразол-1-ил)алканов проявляют биологическую [3, 4] и каталитическую активность, например, в реакциях селективной олигомеризации алкенов [5] и кросс-сочетании по Хеку [6], а также электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода на поверхности модифицированного угольно-пастового электрода [7].

Свойства лигандов и их координационных соединений можно регулировать путем модифицирования линкера или введением функциональных групп в пиразольные циклы. Модифицирование структуры линкера достигается введением в него дополнительных донорных атомов кислорода, азота или серы. Пиразольные циклы также достаточно легко функционализируются благодаря их высокой реакционной способности в реакциях электрофильного замещения, протекающего региоселективно в положение 4 пиразольного кольца. Ранее нами были синтезированы иод- [8], формил- [9],

нитро- и аминопроизводные [10] бис(пиразол-1-ил)алканов и родственных им бис(пиразол-1-ил)производных простых эфиров.

Функциональные производные бис(пиразол-1-ил)алканов могут быть использованы в качестве мономеров в реакциях поликонденсации с образованием хелатообразующих макролигандов. Полимеры и олигомеры этого типа представляют интерес, например, в качестве хелатообразующих сорбентов. Так, нами была показана высокая сорбционная активность олигомера, содержащего фрагменты бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана по отношению к ионам лантаноидов и тяжелых металлов [11].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker AV-300, ИК-спектры – на приборе Nicolet 5700 в таблетках KBr. Элементный анализ выполняли на приборе Carlo Erba.

Соединения **1** [12], **3** [13], **4**, **5**, **13** [14], **6** [10], **11** [15] синтезировали по описанным ранее методикам. Дихлорангидрид щавелевой кислоты получали взаимодействием пентахлорида фосфора с безводной щавелевой кислотой.

Квантово-химические расчеты выполняли с помощью пакета Gaussian 09W версии A.02. Анализ распределения зарядов проводили в пакете AIMAll Professional 10.05.04.

Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан-4,4'-дикарбоновая кислота (2). К 0,51 г (2,5 ммоль) соединения 1 прибавляли по каплям 1,91 г (15 ммоль) оксалилхлорида, смесь доводили до кипения и нагревали с обратным холодильником в течение 3 часов, избыток оксалилхлорида удаляли в вакууме, к остатку добавляли 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали. Выход 0,60 г (83 %), бесцветные кристаллы, т.пл. 241 °С (EtOH, с разлож.). Спектр ЯМР ^1H (D_2O), δ , м.д.: 2,21 с (6H, 3- CH_3), 2,51 с (6H, 5- CH_3), 6,16 с (2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O), δ , м.д.: 10,1 (5- CH_3), 12,2 (3- CH_3), 58,6 (CH_2), 113,9 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 148,0 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 152,6 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 189,5 (COOH).

1,2-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этан-4,4'-дикарбоновая кислота (7). Бесцв. крист. т.пл. 224...225 °С (H_2O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2,09 с (6H, 3- CH_3), 2,25 с (6H, 5- CH_3), 4,43 с (4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 9,6 (5- CH_3), 13,1 (3- CH_3), 47,4 (CH_2), 113,1 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 145,8 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 149,9 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 184,0 (COOH). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см^{-1} : 3500 (ш., COOH), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 1535 (Pz), 1007 (дышащие колебания Pz).

1,3-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновая кислота (8) получена аналогично соединению 2. Выход 39 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 224...225 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2,24 с (6H, 3- CH_3), 2,42 с (6H, 5- CH_3), 2,07 кв (4H, PzCH_2CH_2 , J 7 Гц), 4,07 т (4H, PzCH_2CH_2 , J 7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 10,4 (5- CH_3), 13,2 (3- CH_3), 28,5 (PzCH_2CH_2), 45,3 (PzCH_2CH_2), 112,9 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 144,9 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 149,3 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 185,0 (COOH). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см^{-1} : 3430 (ш., COOH), 1651 ($\text{C}=\text{O}$), 1536 (Pz), 1005 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 56,74, Н 6,10, N 17,08. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 56,24, Н 6,29, N 17,48.

1,5-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3-оксапентан-4,4'-дикарбоновая кислота (9) получена аналогично соединению 2. Выход 26 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 205...206 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2,23 с (6H, 3- CH_3), 2,34 с (6H, 5- CH_3), 3,67 т (4H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 5 Гц), 4,13 т (4H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 10,7 (5- CH_3), 13,4 (3- CH_3), 48,4 ($\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68,2 ($\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 113,1 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 146,0 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 149,7 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 184,5 (COOH). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см^{-1} : 3410 (ш., COOH), 1709 ($\text{C}=\text{O}$), 1533 (ν_{Pz}), 1124 ($\text{C}-\text{O}$), 1003 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 54,52, Н 5,98, N 15,59. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено, %: С 54,86, Н 6,33, N 15,99.

1,8-Бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6-диоксооктан-4,4'-дикарбоновая кислота (10) получена аналогично соединению 2. Выход 30 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 103...104 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2,24 с (6H, 3- CH_3), 2,38 с (6H, 5- CH_3), 3,39 с (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,62 т

(4H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 5 Гц), 4,13 т (4H, $\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, J 5 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 11,9 (5- CH_3), 13,1 (3- CH_3), 48,7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 68,9 ($\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70,5 ($\text{PzCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 114,0 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 146,5 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 150,0 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 184,5 (COOH). ИК-спектр, $\tilde{\nu}$, см^{-1} : 3380 (ш., COOH), 1728 ($\text{C}=\text{O}$), 1533 (ν_{Pz}), 1125 ($\text{C}-\text{O}$), 1023 (дышащие колебания Pz).

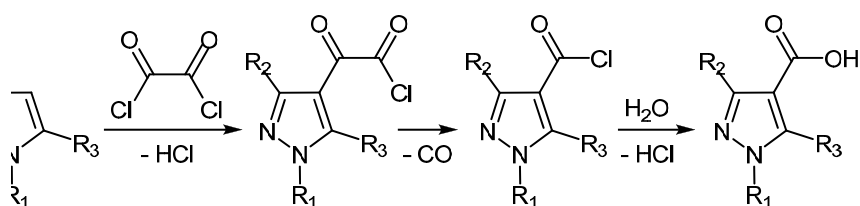
Бис(пиразол-1-ил)метан-4-карбоновая кислота (12). К 0,296 г (2 ммоль) бис(пиразол-1-ил)метана прибавляли 1,27 г (10 ммоль) оксалилхлорида и нагревали до 60 °С в течение 24 ч, затем к реакционной смеси прибавляли 15 мл воды, выпавший осадок фильтровали. Выход 0,043 г (10 %) бесцветные кристаллы, т.пл. 205...207 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 6,32 т (1H, 4-Н-Pz), 6,50 с (2H, CH_2), 7,53 д (1H, 3-Н-Pz), 8,01 д (1H, 5-Н-Pz), 8,08 с (1H, 3-Н- Pz^{COOH}), 8,12 с (1H, 5-Н- Pz^{COOH}). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 64,5 (CH_2), 106,7 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 119,7 ($\text{C}^4(\text{Pz}^{\text{COOH}})$), 131,4 (C^5), 136,8 ($\text{C}^5(\text{Pz}^{\text{COOH}})$), 140,9 (C^3), 142,2 ($\text{C}^3(\text{Pz}^{\text{COOH}})$), 179,6 (COOH). ИК-спектр, см^{-1} : 3430 (ш., COOH), 1682 ($\text{C}=\text{O}$), 1544 (ν_{Pz}), 1002 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 50,36, Н 4,48, N 28,76. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: С 49,99, Н 4,19, N 29,15.

1,3-Бис(пиразол-1-ил)пропан-4,4'-дикарбоновая кислота (14) получена аналогично соединению 2. Выход 11 %, бесцветные кристаллы, т.пл. 225...227 °С (EtOH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 2,35 кв (4H, PzCH_2CH_2 , J 6,6 Гц), 4,22 т (4H, PzCH_2CH_2 , J 6,6 Гц), 8,07 с ($\text{H}^3\text{-Pz}$), 8,60 с ($\text{H}^5\text{-Pz}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$), δ , м.д.: 29,9 (PzCH_2CH_2), 49,0 (PzCH_2CH_2), 118,8 ($\text{C}^4(\text{Pz})$), 137,0 ($\text{C}^5(\text{Pz})$), 141,4 ($\text{C}^3(\text{Pz})$), 179,4 (COOH). ИК-спектр, см^{-1} : 3430 (ш., COOH), 1651 ($\text{C}=\text{O}$), 1536 (Pz), 1005 (дышащие колебания Pz). Найдено, %: С 50,39, Н 4,79, N 21,05. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: С 50,00, Н 4,57, N 21,20.

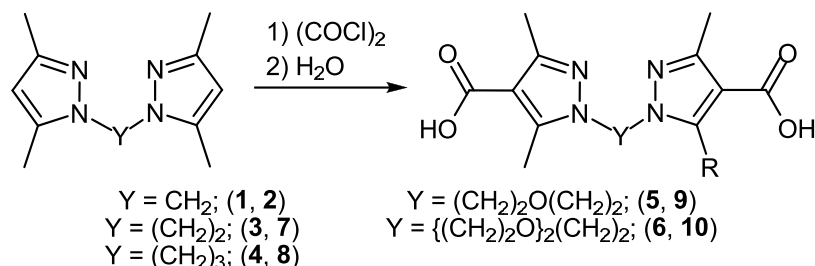
Результаты и их обсуждение

В работе исследовали реакцию карбоксилирования некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов, поскольку карбоксильная группа является одной из наиболее распространенных для получения поликонденсационных мономеров для синтеза полиамидов, полиэфиров и других высокомолекулярных соединений. Кроме того, среди пиразолосодержащих карбоновых кислот известны соединения, обладающие биологической активностью [16].

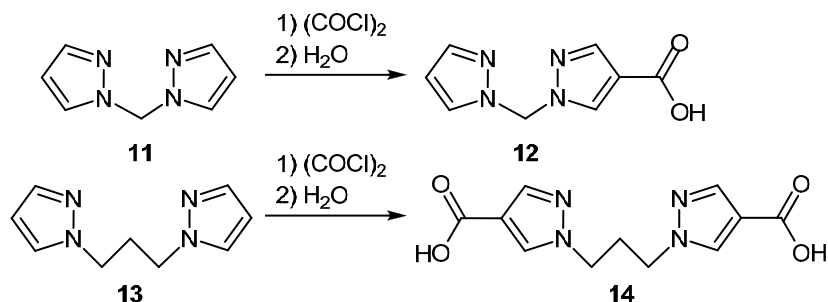
Для введения карбоксильных групп мы применили реакцию с дихлорангидридом щавелевой кислоты (оксалилхлоридом), который при этом являлся и реагентом, и растворителем. Ранее сообщалось об использовании оксалилхлорида для карбоксилирования 1-фенил- и 1-алкилпиразолов [17]. В данной реакции первоначально образуется пиразолсодержащее производное хлорангидрида щавелевой кислоты, которое превращается в хлорангидрид карбоновой кислоты с выделением оксида углерода (II). Хлорангидрид без выделения подвергают гидролизу с образованием карбоновой кислоты [17]:



При взаимодействии бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана (**1**) с оксалилхлоридом была выделена дикарбоновая кислота **2**. Аналогично были получены дикарбоновые кислоты – производные 1,2-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)этана **3**, 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропана **4**, а также 1,5-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3-оксапентана **5** и 1,8-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-3,6-диоксооктана **6**.

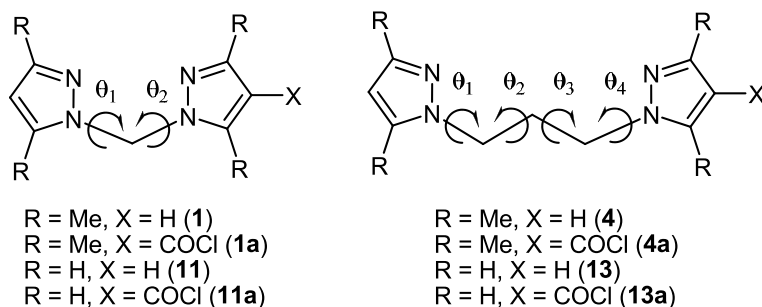


Во всех перечисленных случаях, по данным ЯМР, образовывались только дикарбоновые кислоты. При введении же в реакцию бис(пиразол-1-ил)метана **11** в тех же условиях образовалась только монокарбоновая кислота **12**. Эта кислота осталась единственным продуктом даже при увеличении количества оксалилхлорида (с пяти- до десятикратного избытка). Взаимодействие оксалилхлорида с субстратом с более длинным линкером – 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропаном **13** привело к образованию только дикарбоновой кислоты **14**.



Влияние длины линкера между гетероциклами на протекание электрофильного замещения указывает на действие индуктивного эффекта кольца с уже вошедшей электроноакцепторной группой на еще незамещенное кольцо. Для подтверждения этого предположения были выполнены квантово-химические расчеты распределения электронной плотности в исходных соединениях – бис(пиразол-1-ил)производных метана и пропана **1**, **4**, **11**, **13**, а также хлорангидридов монокарбоновых кислот **1a**, **4a**, **11a**, **13a** – промежуточных продуктов на пути образования производных дикарбоновых кислот.

Поскольку линкер между гетероциклами является гибким, был выполнен конформационный анализ всех рассматриваемых соединений методом систематического поиска – сканированием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в рамках полуэмпирического метода PM3. При поиске конформеров принималось во внимание вращение вокруг связей C–C алифатического линкера и CH₂–N(Pz).



Найденные при сканировании ППЭ минимумы использовались в качестве исходных структур для оптимизации геометрии методом функционала плотности B3LYP с базисным набором 6–31G(d). Для полученных в результате оптимизации структур был выполнен расчет частот нормальных колебаний. Отсутствие среди них мнимых частот свидетельствует о том, что найденные стационарные точки являются минимумами на ППЭ. В табл. 1 приведены геометрические параметры конформеров — торсионные углы θ , характеризующие вращение вокруг связей C–H и C–N, с наименьшей энергией для каждого из восьми исследуемых соединений.

Таблица 1. Геометрические параметры конформеров бис(пиразол-1-ил)алканов с наименьшей энергией

Соединение	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4
1	–89,7	–89,7	–	–
1a	–87,3	–89,9	–	–
4	–68,9	179,9	69,0	–81,9
4a	75,6	–71,7	177,3	76,1
11	–93,8	–93,8	–	–
11a	–86,3	–97,4	–	–
13	78,0	–69,3	–178,1	64,9
13a	73,6	–69,9	–178,6	65,1

При анализе распределения электронной плотности для каждого из соединений был выбран конформер с наименьшей энергией, то есть соответствующий глобальному минимуму на ППЭ. Для уточнения волновой функции были выполнены расчеты одной точки на ППЭ с учетом электронной корреляции методом Меллера-Плессе MP2 с базисным набором 6–31G (d). Далее проводилось сравнение зарядов (q) на атомах углерода в положении 4 пиразольного цикла и связанного с ним атома водорода (так как в это положение направлена электрофильная атака), вычисленного в рамках квантовой теории атомов в молекулах [18]. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Таблица 2. Распределение зарядов на атомах в производных бис(пиразол-1-ил)алканов

Соединение	$q(C^4)$	$q(H^4)$	$q(CN)^1$	$\Delta q(C^4)^2$	$\Delta q(CN)^2$
1	–0,09691	+0,07896	–0,01795	0,00493	0,01012
1a	–0,09199	+0,08416	–0,00783		
4	–0,10241	+0,07636	–0,02606	0,00349	0,00682
4a	–0,09901	+0,07978	–0,01924		
11	–0,07525	+0,09219	+0,01694	0,00609	0,01195
11a	–0,06916	+0,09805	+0,02889		
13	–0,08297	+0,08930	+0,00633	0,01016	0,00904
13a	–0,07775	+0,09313	+0,01538		

Примечания: $^1 q(CN) = q(C^4) + q(H^4)$. $^2 \Delta q(C^4)$ и $\Delta q(CN)$ вычислены как разность соответствующих зарядов в монохлорангидриде и исходном соединении.

Из полученного распределения зарядов следует, что:

- 1) введение метильных групп в пиразольные циклы (в парах соединений **1–4** и **11–13**) заметно увеличивает отрицательный заряд в положении 4 гетероцикла, т. е. делает его более активным

в реакции электрофильного замещения, причем лучше всего влияние электронодонорных групп проявляется при сравнении суммы зарядов на атомах углерода и водорода;

- 2) увеличение длины линкера с одной до трех метиленовых групп, также повышает избыточный отрицательный заряд в положении 4, что связано, по-видимому, с отрицательным индуктивным эффектом пиразольного цикла;
- 3) введение электроноакцепторной хлорангидридной группы в один из пиразольных циклов дезактивирует другой цикл в реакции электрофильного замещения, причем в большей мере дезактивация проявляется в производных пиразола без метильных заместителей, а также с коротким метиленовым линкером.

На основании распределения зарядов наименее активным в реакциях электрофильного замещения является бис(пиразол-1-ил)метан **11**, заряд на группе СН в котором близок к заряду на этой группе в хлорангидриде производного пропана **13a**. Как показывают экспериментальные данные, монохлорангидрид **13a** способен подвергаться карбоксилированию с образованием дикарбоновой кислоты **14**. Бис(пиразол-1-ил)метан **11** на первой стадии электрофильного замещения дает хлорангидрид **11a**, в котором положение 4 другого пиразольного кольца настолько дезактивировано индуктивным эффектом уже замещенного гетероцикла, что реакция завершается на монохлорангидриде **11a**, гидролиз которого дает монокарбоновую кислоту **12**.

Таким образом, пиразольный цикл с электроноакцепторной функциональной группой является заместителем с сильным отрицательным индуктивным эффектом, оказывающим влияние на реакционную способность соседнего пиразольного кольца, расположенного даже через две алифатические связи. Подобное влияние нами уже наблюдалось ранее на примере нитрования бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана **1** азотной кислотой в серной кислоте. Несмотря на применение избытка азотной кислоты и наличие в субстрате **1** донорных метильных групп, в результате нитрования в течение 24 ч при температуре 20 °С получена смесь динитропроизводного (79 % мол.) и моноснитропроизводного (21 % мол., по данным ЯМР) [19].

Выводы

Проведено карбоксилирование некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов и родственных им соединений с образованием неизвестных ранее дикарбоновых кислот, представляющих интерес в качестве мономеров для синтеза хелатообразующих полимеров. В случае бис(пиразол-1-ил)метана наблюдалось образование только монокарбоновой кислоты. На основании квантово-химических расчетов показано, что дезактивация второго пиразольного цикла в бис(пиразол-1-ил)метане связана с отрицательным индуктивным эффектом хлоркарбонил-замещенного пиразольного кольца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tebbji K., Bouabdellah I., Aouniti A., Hammouti B., Oudda H., Benkaddour M., Ramdani A. N-benzyl-N, N-bis[(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)methyl]amine as corrosion inhibitor of steel in 1 M HCl // *Mater. Lett.* – 2007. – V. 61. – P. 799–804.
2. Pettinari C., Pettinari R. Metal derivatives of poly(pyrazolyl)alkanes: II. Bis(pyrazolyl)alkanes and related systems // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – V. 249. – P. 663–691.
3. Schepetkin I., Potapov A., Khlebnikov A., Korotkova E., Lukina A., Malovichko G., Kirpotina L., M.T. Quinn Decomposition of reactive oxygen species by copper (II) bis(1-pyrazolyl)methane complexes // *Journal of Biological Inorganic Chemistry.* – 2006. – V. 11. – P. 499–513.
4. Potapov A.S., Nudnova E.A., Domina G.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T., Khlebnikov A.I., Schepetkin I.A. Synthesis, characterization and potent superoxide dismutase like activity of novel bis(pyrazole) – 2,2'-bipyridyl mixed ligand copper (II) complexes // *Dalton Transactions.* – 2009. – P. 4488–4498.
5. Junges F., Kuhn M.C.A., P dos Santos A.H.D., Rabello C.R.K., Thomas C.M., Carpentier J.-F., Casagrande O.L., Jr. Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Ethylene Oligomerization // *Organometallics.* – 2007. – V. 26. – P. 4010–4014.
6. Guerrero M., Pons J., Ros J. Effect of N1-substituted pyrazolic hybrid ligands on palladium catalysts for the Heck reaction // *J. Organomet. Chem.* – 2010. – V. 695. – P. 1957–1960.
7. Потапов А.С., Хлебников А.И., Чернов М.П. Электрохимические свойства комплексов меди (II) с бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном в растворе и в составе угольно-пастового электрода // *Ползуновский вестник.* – 2006. – № 2–1. – С. 8–12.
8. Потапов А.С., Хлебников А.И., Василевский С.Ф. Синтез мономерных и олигомерных этинил-содержащих бис(пиразол-1-ил)метанов // *Журнал органической химии.* – 2006. – Т. 42. – № 9. – С. 1384–1389.
9. Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез формильных производных 1-этилпиразола, бис(3,5-диметил-1-пиразолил)метана и азометинов на их основе // *Журнал органической химии.* – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 569–573.
10. Домина Г.А. Потапов А.С., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез 1,8-ди(пиразол-1-ил)-3,6-диоксаоктана и его производных // *Журнал органической химии.* – 2009. – Т. 45. – № 12. – С. 1232–1236.
11. Олигомеры, содержащие фрагменты бис(пиразол-1-ил)метана, в качестве сорбентов ионов лантаноидов и тяжелых металлов: пат. 2322289 Рос. Федерация; заявл. 02.08.06; опубл. 20.04.08, Бюл. № 11.
12. Potapov A.S., Khlebnikov A.I. Synthesis of mixed-ligand copper (II) complexes containing bis(pyrazol-1-yl)methane ligands // *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – P. 2683–2690.
13. Torres J., Lavandera J.L., Cabildo P., Claramunt R.M. Synthesis and Physicochemical Studies on 1,2-Bisazolyethanes // *J. Heterocyclic Chem.* – 1988. – V. 25. – P. 771–782.
14. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007. – P. 5112–5116.
15. Потапов А.С., Хлебников А.И. Синтез бис-азолилметанов на основе бензотриазола и пиразола в суперосновной среде // *Известия вузов. Серия Химия и химическая технология.* – 2003. – Т. 46. – № 7. – С. 66–71.
16. Reviriego F., Rodriguez-Franco M.I., Navarro P., Garcia-España E., Liu-Gonzalez M., Verdejo B., Domenech A. The sodium salt of diethyl 1H-pyrazole-3,5-dicarboxylate as an efficient amphiphilic receptor for dopamine and amphetamines. Crystal structure and solution studies // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 16458–16459.
17. Chiriac C.I. The direct carboxylation of pyrazoles // *Synthesis.* – 1986. – V. 32. – № 4. – P. 753–755.
18. Bader R.F.W. Atoms in molecules. A quantum theory. – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 434 p.
19. Потапов А.С., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д. Синтез некоторых производных бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метана // *Известия вузов. Серия Химия и химическая технология.* – 2007. – Т. 50. – № 11. – С. 19–22.

Поступила 11.03.2011 г.